

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-098595

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

D21H 17/37
C08F220/04

(21)Application number : 03-261769

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 09.10.1991

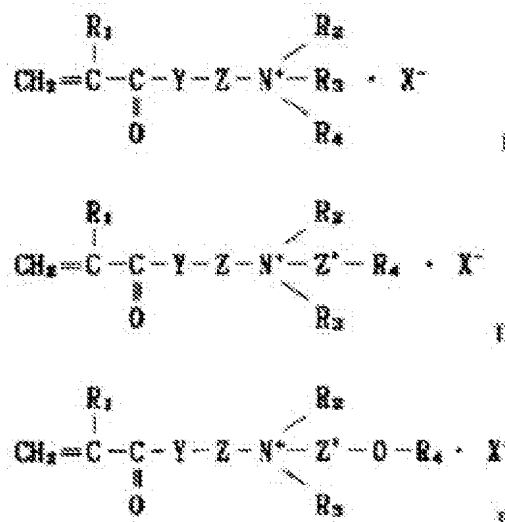
(72)Inventor : NAGOSHI EIJI
MORIWAKI HISAKAZU
KONDO JUNJI

(54) PAPER STRENGTH-REINFORCING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a paper strength-reinforcing agent containing a specific water-soluble copolymer as an effective component, excellent in adsorption, paper strength-improving effect and folding endurance and useful for the re-generation of waste paper, etc.

CONSTITUTION: The objective paper strength-reinforcing agent contains as an effective component a water-soluble copolymer comprising (A) 0.01-15mol% of a hydrocarbon group-containing cationic monomer having a 4-28C hydrocarbon group and a polymerizable functional group and represented by formula I, II or III (R₁ is H, methyl; R₂, R₃ are 1-3C lower alkyl; R₄ is 4-28C hydrocarbon; Y is O, NH-; Z, Z' are 2-4C hydroxyalkylene; X is halide or acid residue), (B) 0.01-15mol% of a copolymerizable anionic monomer having an anionic group selected from a carboxylic acid group, a sulfonic acid group and a phosphoric ester group and their salts, and (C) 70-99.98mol% of a copolymerizable hydrophilic monomer such as (meth) acrylamide or N-vinyl-2-pyrrolidone as constituting monomers.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

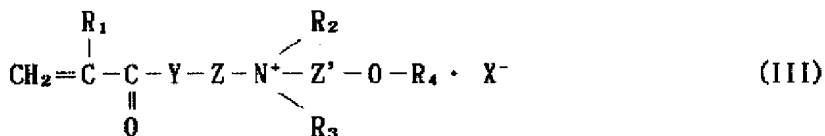
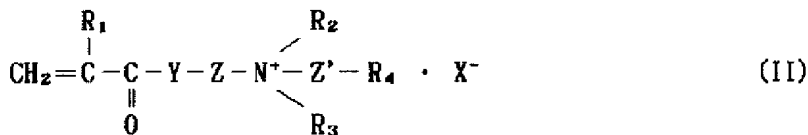
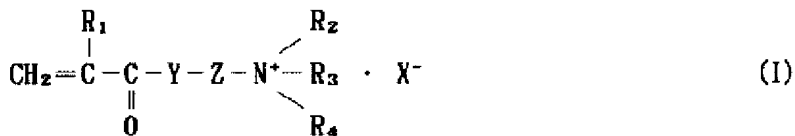
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A hydrocarbon-group content cationic monomer (A) which has a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28, and a functional group which can be polymerized 0.01-15-mol %, A copolymerizable anionic monomer (B) 0.01-15-mol % and a copolymerizable hydrophilic monomer (C) 70-99.98 A paper reinforcing agent making into an active principle a water soluble copolymer which uses mol % as a composition monomer component.

[Claim 2] The paper reinforcing agent according to claim 1 whose hydrocarbon-group content cationic monomer (A) which has a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28 and a functional group which can be polymerized is the compound chosen from a compound group expressed with following general formula (I), (II), and (III).

[Formula 1]



(R₁ expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R₂ and R₃ the low-grade alkyl group of the carbon numbers 1-3) [express and] R₄ expresses the hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28, Y expresses an oxygen atom or -NH-, Z and Z' expresses the hydroxy alkylene group of the carbon numbers 2-4, and X expresses a halogen atom or acid residue.

[Claim 3]The paper reinforcing agent according to claim 1 which is a copolymerizable compound in which an anionic monomer (B) has anionic groups chosen from a carboxylic acid group, a sulfonic group, and a phosphoester group, or those salts.

[Claim 4]A hydrophilic monomer (C) Acrylamide, methacrylamide, an N-vinyl-2-pyrrolidone, N,N - dimethylacrylamide, diacetone acrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, The paper reinforcing agent according to claim 1 which are one sort or two sorts or more of copolymerizable compounds chosen from a group which consists of 2-hydroxyethyl acrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, and methoxy polyethylene-glycol methacrylate.

[Claim 5]A paper reinforcing agent of Claims 1-4 which are cationic monomers (D) with less than copolymerizable 20 mol % among a hydrophilic monomer (C) given in any 1 paragraph.

[Claim 6]In a water soluble copolymer, solutions of 15-% of the weight concentration is 100-100,000 in 25 **. A paper reinforcing agent of Claims 1-5 which are what has the Brookfield viscosity of a centipoise given in any 1 paragraph.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a new paper reinforcing agent. It is related with the useful paper reinforcing agent which improves the adsorptivity over pulp, has the outstanding paper durability improved effect, and has an improved effect of chip box-proof intensity, such as a paperboard, further by using a water-soluble specific polymer in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, it becomes a problem with a terrestrial shortage of forest resources, and the tendency which recycling of used paper increases is increasing. However, since textiles are mourning over recycled pulp, it causes the fall of paper durability. Therefore, in order to prevent the strength reduction of a paper product, various paper reinforcing agents are used. Especially, polymer of a polyacrylamide system is widely used as a thing to which dry paper durability is made to increase. However, there are problems, such as a fall of the effect of a paper reinforcing agent and dirt generating within the paper-making process by addition rise, with the increase in the rate of a compounding ratio of used paper. On the other hand, closed ** which circulates through and uses Hakusui for saving of energy and purification of factory effluent is progressing. As a result, in Shiramizu, a various ion and pulp microfilament and various loading materials are included, and it has become adsorption to the pulp fiber of a paper reinforcing agent with severe conditions. In recent years, aiming at improvement in fixable to a pulp canal part is proposed by introducing hydrophobic groups, such as benzyl, also on these severe conditions (JP,63-92800,A etc.). However, the paper durability

performance has many insufficient points.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Without a paper durability enhancing effect falling, chip box-proof intensity, such as a paperboard, is excellent also in what has many rates of a compounding ratio of used paper in paper making of paper and a paperboard, and solution SUBJECT of this invention has it in providing the paper reinforcing agent with which adsorptivity does not fall in the Shiramizu circulatory system further.

[0004]

[Means for Solving the Problem]A hydrocarbon-group content cationic monomer which has a hydrocarbon group and a functional group which can be polymerized in which this invention has a specific carbon number as a solving means of aforementioned SUBJECT, A paper reinforcing agent using a water soluble copolymer produced by making carry out copolymerization of an anionic monomer and the hydrophilic monomer in solution as an active principle finds out that adsorptivity over pulp can be improved and an outstanding paper durability improved effect can be acquired, and comes to complete this invention. Namely, hydrocarbon-group content cationic monomer (A) in which this invention has a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28, and a functional group which can be polymerized 0.01-15-mol %, Copolymerizable anionic monomer (B) 0.01-15-mol % and a copolymerizable hydrophilic monomer (C) 70-99.98 It is involved in a paper reinforcing agent making into an active principle a water soluble copolymer which uses mol % as a composition monomer component.

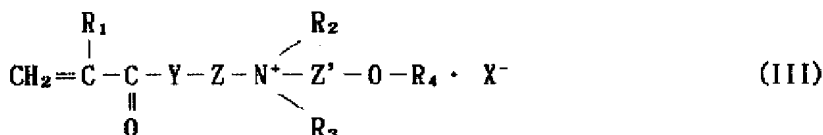
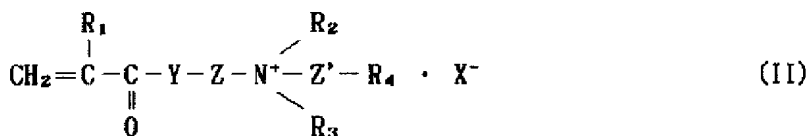
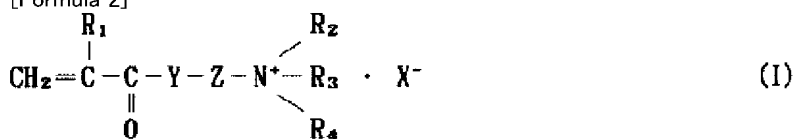
[0005]A hydrocarbon-group content cationic compound which has a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28, and a functional group which can be polymerized, Using it for a sizing compound constituent for paper making in JP,S63-196796,A is proposed, it carries out emulsification dispersion of the alkyl ketene dimer stably, and a cationic surface active agent is used for the purpose of reducing a slide of paper. By carrying out copolymerization of this and the copolymerizable hydrophilic monomer, and optimizing a molecular weight and monomer composition of a water soluble copolymer which are acquired in this invention, paying attention to a long chain alkyl group of the above-mentioned hydrocarbon-group content cationic monomer, Without a paper durability enhancing effect falling, chip box-proof intensity, such as a paperboard, was excellent also in what has many rates of a compounding ratio of used paper in paper making of paper and a paperboard, and it found out a paper reinforcing agent with which adsorptivity does not fall in the Shiramizu circulatory system further.

[0006]Like the above, an active principle of a paper reinforcing agent of this invention is the water soluble copolymer in which copolymerization of the hydrocarbon-group content cationic monomer (A) which has a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28 and a functional group which can be polymerized was carried out, Although obtained by carrying out copolymerization of a copolymerizable anionic monomer (B) and the copolymerizable hydrophilic monomer (C), A ratio of an ingredient of each monomer in this water soluble copolymer is also important, and, as for 0.01 - 15-mol %, and (B), in (A), 0.01 - 15-mol %, and (C) are 70-99.98. It requires that it is mol %. As for (A), (C) of (B) is 80 - 98-mol % 1 - 10-mol% 1 - 10-mol% preferably. When an effect of this invention is not acquired less than [0.01 mol %] and a cationic monomer (A) exceeds 15-mol %, a lot of hydrophobic groups check a hydrogen bond, and there is a possibility of causing paper durability performance degradation. Since balance with a cationic monomer will collapse if an effect as a both sexes polymer is not acquired less than [0.01 mol %] but an anionic monomer (B) exceeds 15-mol %, it is not desirable.

[0007]By introducing a cationic monomer (A) and an anionic monomer (B), regardless of acid paper making and neutral paper making, this invention is available in a pH range of large service water of pH 2-12, adheres to pulp strongly, and reveals paper durability performance efficiently. As a cationic monomer (A) which has a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28 concerning this invention, and a functional group which can be polymerized, Acrylic acid, methacrylic acid, acrylamide or methacrylamide, and a desirable good cationic compound of polymerization nature of a methacrylic acid series are illustrated by quarternary ammonium salt with a hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28 expressed with following general formula (I), (II), and (III).

[0008]

[Formula 2]



[0009](R₁ expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R₂ and R₃ the low-grade alkyl group of the carbon numbers 1-3) [express and] R₄ expresses the hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28, and Y expresses an oxygen atom or -NH-, Z and Z' expresses the hydroxy alkylene group of the carbon numbers 2-4, and X expresses a halogen atom or acid residue. In

addition as acid residue expressed with X, methyl sulfate, ethyl sulfate, etc. are mentioned.

[0010]As a compound expressed with general formula (I), (II), and (III), 2-hydroxy-3-methacryloyl oxypropyl N,N - dimethyl alkyl ($C_4 - C_{28}$) ammonium salt, 2'-methacryloyloxy-ethyl N,N - dimethyl- 2-hydroxy-3-alkyl ($C_4 - C_{28}$) propylammonium salt, 2'-hydroxy-3'-methacryloyl oxypropyl N,N - dimethyl- 3-alkyl ($C_4 - C_{28}$) oxypropylammonium salt etc. can be mentioned.

[0011]As an anionic monomer (B) concerning this invention, acrylic acid (meta), A monomer which has carboxylic acid groups, such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, and crotonic acid, and its salt, Phosphoric ester of a monomer which has sulfonic groups, such as vinylsulfonic acid, styrene sulfonic acid, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, and its salt, or hydroxyalkyl (meta) acrylate, its salt, etc. can be mentioned.

[0012]As a hydrophilic monomer (C) concerning this invention, acrylamide, methacrylamide, N A - vinyl-2-pyrrolidone, N,N - dimethylacrylamide, Diacetone acrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, methoxy polyethylene-glycol methacrylate, etc. can be mentioned. In this invention, a part of hydrophilic monomer (C) may be replaced with a copolymerizable cationic monomer (D) for regulation of cation quantity, and it is preferred as the quantity that it is [0 - 20 mol] %.

[0013]As this cationic monomer, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl(meta) acrylamide, Or chloride of a vinyl monomer which has the 3rd class amino groups, such as diethylamino propyl(meta) acrylamide, A monomer containing quaternary ammonium salt obtained by a reaction with the 4th class-ized agents, such as inorganic matter, such as sulfuric acid, nitric acid, or acetic acid, salts of organic acid or the third class amino group content vinyl monomer and methyl chloride, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, or epichlorohydrin, etc. are illustrated.

[0014]Although it still is not clear about the mechanism of action of a paper reinforcing agent of this invention, it is presumed as follows. That is, a paper reinforcing agent is governed by interface electric conduction action as a polymer electrolyte in pulp slurry, and the dispersibility and adsorptivity to pulp are influenced by pH and various salts. The molecular weight does a flocculation effect to pulp, and influences a yield of a microfilament, and filterability. The action after adsorption of polymer must take into consideration conformation (structure) change in the pulp surface, osmosis in pulp fine pores of polymer, and transition between solids of polymer.

[0015]It is thought that it has contributed to improvement in fixable to a canal portion of pulp since a paper reinforcing agent of this invention contains a long-chain alkyl group [be / canal / and / it / bulky]. Since a bulky long chain alkyl group is attached to some the fourth class nitrogen, even if electrostatic attraction declines in the Shiramizu circulatory system of high salt concentration, a paper reinforcing agent cannot become thread ball-like easily, and is considered that adsorptivity over pulp does not fall. N - When alkylation is carried out, softening temperature of a paper reinforcing agent falls and it comes to have plasticity. As a result, the characteristic is also given to pulp to which it stuck, and it is thought that paper durability performance, especially chip box-proof intensity improve.

[0016]A water soluble copolymer concerning this invention is said monomer (A). (B) And it can obtain by making a mixture of (C) polymerize under existence of a radical initiator. As a solvent, these mixed solvents, such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, methyl ethyl ketone, toluene, and water, can be used. What is necessary is just to choose a meltable thing as a solvent used as a radical polymerization initiator. For example, 2,2'-azobisisobutyronitrile, a 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 2,2'-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride, etc. can be used. Polymerization temperature is set up with decomposition temperature of a radical initiator.

[0017]As for a water soluble copolymer used for this invention, solutions of 15-% of the weight concentration is 100-100,000 in 25 **, What has the Brookfield viscosity of a centipoise is good, and what is a 1,000 - 20,000 SEICHI poise is especially preferred. In less than 100 centipoises, a molecular weight is low, a paper durability enhancing effect is inferior, and it is one side. In the case of hyperviscosity exceeding 100,000 centipoises, a flocculation effect with pulp is strong, and in order to disturb formation of paper, paper durability will decline.

[0018]A paper reinforcing agent of this invention is added and used into aquosity dispersion liquid of pulp. 0.05 to 5% of an addition is desirable to pulp oven dry weight. As long as pulp is distributing uniformly in water within a paper-making process, which place may be sufficient as a place added in a manufacturing process. Using together with a loading material, a sizing compound, a yield improver, a filtration improvement agent, and other paper reinforcing agents does not interfere at all.

[0019]

[Example.]Although the example of manufacture and working example explain this invention in detail below, this invention is not restricted to these examples of manufacture and working example. The part in the example of manufacture and working example is a weight reference unless it mentions specially.

[Composition of a water soluble copolymer]

It is 60% isopropyl alcohol solution to example of manufacture 1 stirrer, a thermometer, a reflux condenser, and the 4 Thu mouth flask provided with the nitrogen gas introducing pipe. 100 copies were taught and the nitrogen purge in a system was performed. Then, it heated slowly and was made to flow back. They are 22.4 copies of acrylamide, and 2-hydroxy-3-methacryloyl oxypropyl dimethylstearyl ammonium chloride there. 8.3 copies, 1.3 copies of acrylic acid, and 2,2'-azobis isobutylnitril 60% isopropyl alcohol solution containing 0.4 copy 100 copies were dropped over 2 hours. Water after carrying out heating flowing back of the reaction mixture for after-dropping 3 hours 120 copies were added and diluted, isopropyl alcohol was distilled off, concentration was adjusted, and the copolymer solution of 15% of solid content was obtained. Brookfield viscosity at 25 ** of the obtained copolymer solution It was 9,700 centipoise and pH was 4.7.

[0020]The examples 2-5 of manufacture and the example 1 of comparison manufacture - all the the 4 amounts of preparation monomers It taught as 0.7 mol, monomer composition was changed as shown in Table 1, and various polymers were obtained by the same method as the example 1 of manufacture. The hydrocarbon-group content monomer in the examples 1-5 of manufacture and the examples 1-4 of comparison manufacture, an anionic monomer, a nonionic monomer, and the measured viscosity are shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

	炭化水素基含有単量体 (A)	カチオン性単量体 (D)	アニオン性 単量体 (B)	非イオン性単量体 (C)	粘 度 (cps)
製造例 1	2-ヒドロキシ-3- メタクリロイルオキシ プロピルジメチルス テアリルアンモニウム クロライド (5)	—	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (90)	9500
製造例 2	β -メタクリロイルオ キシエチルジメチルス テアリルアンモニウム クロライド (10)	3-ジメチルアミ ノプロピルメタク リルアミドジエチ ル硫酸化物 (5)	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (80)	9900
製造例 3	2'-メタクリロイルオ キシエチル-(N,N-ジ メチル)-2-ヒドロ キシ-3-ステアリル プロピルアンモニウム クロライド (15)	—	2-アクリル アミド-2- メチルプロパ ンスルホン酸 (3)	メタクリルアミド (82)	9800
製造例 4	2'-ヒドロキシ-3'- メタクリロイルオキシ プロピル-(N,N-ジメ チル)-3-ドデシル オキシプロピルアンモ ニウムクロライド (10)	—	メタクリル酸 (5)	N-ビニル-2- ピロリドン (85)	10200
製造例 5	β -メタクリロイルオ キシエチルジメチルス テアリルアンモニウム クロライド (5)	3-ジメチルアミ ノプロピルメタク リルアミドジエチ ル硫酸化物 (10)	スチレンスル ホン酸ナトリ ウム (5)	アクリルアミド (80)	11000
比較 製造例 1	β -メタクリロイルオ キシエチルジメチルス テアリルアンモニウム クロライド (20)	β -メタクリロイ ルオキシエチルジ メチルエチルアン モニウムエトサル フェート (5)	アクリル酸 (20)	アクリルアミド (55)	10200
比較 製造例 2	—	3-ジメチルアミ ノプロピルアクリ ルアミドジエチル 硫酸化物 (10)	メタクリル酸 (5)	アクリルアミド (85)	9700
比較 製造例 3	β -メタクリロイルオ キシエチルジメチルス テアリルアンモニウム クロライド (30)	—	2-アクリル アミド-2- メチルプロパ ンスルホン酸 (10)	アクリルアミド (60)	9500
	芳香族含有単量体 (A')	カチオン性単量体 (D)	アニオン性 単量体 (B)	非イオン性単量体 (C)	粘 度 (cps)
比較 製造例 4	β -メタクリロイルオ キシエチルジメチルベ ンジルアンモニウム クロライド (5)	—	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (90)	9100

[0022](Note) The number in (1) parenthesis expresses preparation mol % of each monomer.

(2) Viscosity shows the Brookfield viscosity at 25 °C of 15% of the weight of the solution of each copolymer, and unit CPS of viscosity is a centipoise.

[0023][Comparison of a paper durability enhancing effect]

The water soluble copolymer of working example 1-5 and the comparative example 1 - the example 1 of 4 manufactures was added, paper was milled, and the evaluation test of paper durability was done. A procedure prepares the mixture (5/5, 3/7) of the pulp (NUKP) which carried out beating of the Canadian standard freeness (CSF) to 400 ml, and corrugated fiberboard recycled pulp to a concentration slurry 1.0%. A sulfuric acid band is agitated for 1 minute after 1% addition from opposite pulp, and it is from opposite pulp about polymer of the example 1 of manufacture. It added 0.5%. It agitated for 5 more minutes. Paper making of this slurry was carried out with the TAPPI square-shaped sheet machine, and it dried with the large-sized rotation dryer after the press. The paper durability examination measured tensile strength, bursting strength, tearing strength, and chip box-proof intensity according to the standard of JIS. Polymer of the examples 2-5 of manufacture and the examples 1-4 of comparison manufacture was added similarly, paper was milled, and the paper durability examination was done. The result is shown in Table 2.

[0024]Test condition pulp; NUKP (CSF 400ml) / corrugated fiberboard used paper (CSF 300ml) = 5/5, 3/7 (weight ratio)

basis weight; — 70g / object for m² water; — 20 °C and waterworks wet/dry °C; — 105 °C x 40-second press; — 3.5kg x 2 minute

paper durability measurement; — it measured in the thermostatic chamber of the room temperature of 20 **, and 65% of humidity. Chip box-proof [tensile strength (tensilon JIS P 8113) bursting strength (Muellen bursting strength tester JIS P 8112)] intensity (MIT type folding endurance tester JIS P 8115) tearing strength (EREMENDORUFU tear testing machine JIS P 8116)

[0025]

[Table 2]

	裂 断 長 (km)		比破裂強度 (—)		比引き裂き強度 (—)		耐折強度 (回)	
	5 / 5	3 / 7	5 / 5	3 / 7	5 / 5	3 / 7	5 / 5	3 / 7
NUKP / 古紙								
実施例 1	5.13	4.12	3.88	2.78	91	85	177	152
実施例 2	5.12	4.11	3.75	2.75	94	87	172	145
実施例 3	5.02	4.09	3.75	2.68	98	87	168	151
実施例 4	5.08	4.08	3.73	2.67	96	89	169	147
実施例 5	4.94	4.14	3.86	2.66	101	85	173	157
比較例 1	4.52	3.29	3.44	2.39	81	68	122	104
比較例 2	4.43	3.38	3.36	2.11	78	59	118	93
比較例 3	4.52	3.25	3.18	2.05	77	64	123	98
比較例 4	4.75	3.79	3.65	2.47	85	68	154	113

[0026][Comparison of the polymer amount of adsorption]

working example 6-10 and the comparative examples 5-8 — the adsorptivity over pulp of polymer in the inside of the high salt concentration containing Ca^{2+} , Na^{+} , and Mg^{2+} ion was examined supposing actual Hakusui. making hard water of German hardness, 0 and 20, and 50 degree dH distribute pulp (above NUKP) — concentration [] — considering it as 0.4% — a sulfuric acid band — opposite pulp — polymer of after 1% addition, the examples 1-5 of manufacture, and the examples 1-3 of comparison manufacture — 0.5% for pulp — it added. After agitating for 5 minutes, the amount of polymer after filtration and in pulp was calculated with the Kjeldahl analysis method with the glass filter (100 – 150 mum) at nitrogen volume. The result is shown in Table 3.

[0027]

[Table 3]

硬度 (° dH)	0	20	50
実施例 6	99.1	96.3	95.7
実施例 7	97.2	95.7	94.9
実施例 8	95.1	93.2	93.1
実施例 9	97.3	96.2	94.7
実施例 10	97.4	95.7	94.3
比較例 5	94.2	90.1	67.5
比較例 6	92.7	89.7	66.4
比較例 7	93.7	90.1	63.2
比較例 8	98.1	92.7	75.2

表中の数字はパルプに対するポリマーの吸着率 (%) を示す。

[0028]

[Effect of the Invention]By using the paper reinforcing agent of this invention, it becomes possible to acquire the paper durability improved effect which could improve the adsorptivity over pulp and was excellent, and also to raise chip box-proof intensity, such as

a paperboard.

[Translation done.]

Partial Translation of JP05-098595 (Ref. 7)

Title of the invention: PAPER STRENGTH-REINFORCING AGENT

Publication No.: JP05-098595

Publication Date: April 20, 1993

Filing No.: JP3-261769

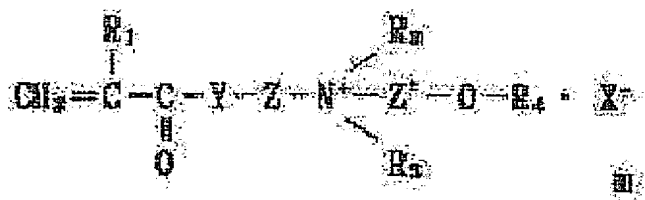
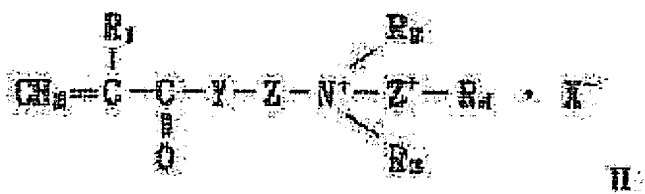
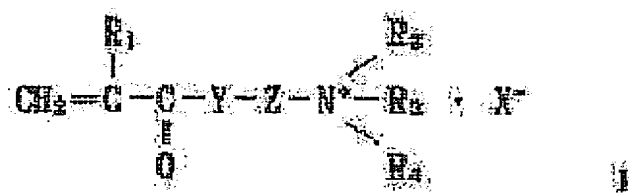
Filing Date: October 9, 1991

Applicant: KAO CORP.

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a paper strength-reinforcing agent containing a specific water-soluble copolymer as an effective component, excellent in adsorption, paper strength-improving effect and folding endurance and useful for the re-generation of waste paper, etc.

CONSTITUTION: The objective paper strength-reinforcing agent contains as an effective component a water-soluble copolymer comprising (A) 0.01-15mol% of a hydrocarbon group-containing cationic monomer having a 4-28C hydrocarbon group and a polymerizable functional group and represented by formula I, II or III (R_1 is H or methyl; R_2 and R_3 are C_{1-3} lower alkyl; R_4 is C_{4-28} hydrocarbon; Y is O or NH-; Z and Z' are C_{2-4} hydroxyalkylene; X is halide or acid residue), (B) 0.01-15mol% of a copolymerizable anionic monomer having an anionic group selected from a carboxylic acid group, a sulfonic acid group and a phosphoric ester group and their salts, and (C) 70-99.98mol% of a copolymerizable hydrophilic monomer such as (meth)acrylamide or N-vinyl-2-pyrrolidone as constituent monomers.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98595

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/37				
C 0 8 F 220/04	M L U	7242-4 J		
		7199-3B	D 2 1 H 3/ 38	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-261769	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成3年(1991)10月9日	(72)発明者	名越 英二 和歌山県和歌山市西浜1450
		(72)発明者	森脇 久和 和歌山県海南市重根612
		(72)発明者	近藤 純二 和歌山県和歌山市次郎丸134-13
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 紙力増強剤

(57)【要約】

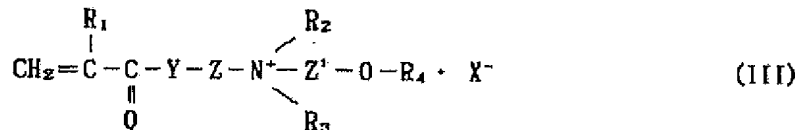
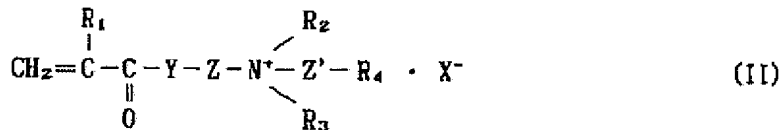
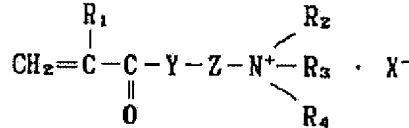
【目的】 本発明は、特定の水溶性重合体を用いることにより、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を有し、さらには板紙などの耐折強度の向上効果を有する有用な紙力増強剤を提供する。

【構成】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、共重合可能なアニオン性単量体(B) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(C) 70～99.98モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

【効果】 本発明の紙力増強剤を用いることにより、パルプに対する吸着性を高めることができ、又優れた紙力向上効果が得られ、更に板紙などの耐折強度を高めることが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、共重合可能なアニオン性単量体(B) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(C) 70～99.98モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。 *



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を表わし、R₂及びR₃は炭素数1～3の低級アルキル基を表わし、R₄は炭素数4～28の炭化水素基を表わし、Yは酸素原子又は-NH-を表わし、Z及びZ'は炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基を表わし、Xはハロゲン原子又は酸残基を表わす。)

【請求項3】 アニオン性単量体(B)がカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸エステル基から選ばれたアニオン性基或はそれらの塩を有する共重合可能な化合物である請求項1記載の紙力増強剤。

【請求項4】 親水性単量体(C)がアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートよりなる群から選ばれた1種又は2種以上の共重合可能な化合物である請求項1記載の紙力増強剤。

【請求項5】 親水性単量体(C)中20モル%以下が共重合可能なカチオン性単量体(D)である請求項1～4の何れか1項記載の紙力増強剤。

【請求項6】 水溶性共重合体が、15重量%濃度の水溶液が25℃に於て100～100,000センチポイズのブルックフィールド粘度を有するものである請求項1～5の何れか1項記載の紙力増強剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な紙力増強剤に関する。更に詳しくは、紙力増強剤の水溶性共重合体を用いることに

* 【請求項2】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A)が、下記的一般式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物群から選ばれた化合物である請求項1記載の紙力増強剤。

【化1】

より、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を有し、さらには板紙などの耐折強度の向上効果を有する有用な紙力増強剤に関する。

【0002】

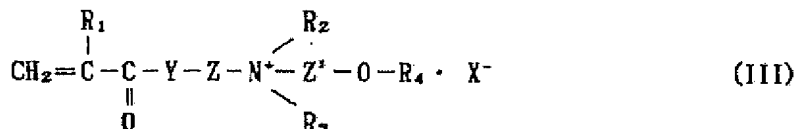
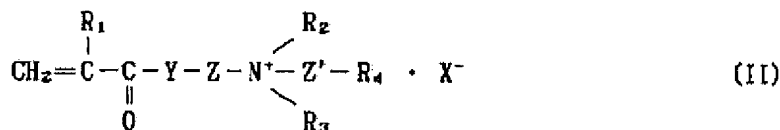
【従来の技術】 近年、森林資源不足が地球的な問題となり、古紙のリサイクルが増加する傾向が高まっている。しかしながら古紙パルプは繊維が傷んでいるため、紙力の低下を招く。従って紙製品の強度低下を防ぐためには、種々の紙力増強剤が使用されている。なかでも、乾燥紙力を増加させるものとして、ポリアクリルアミド系のポリマーが広く使用されている。しかしながら、古紙の配合比率の増加に伴い紙力増強剤の効果の低下、添加量アップによる抄紙工程内の汚れ発生等の問題がある。一方、エネルギーの節約、工場排水の浄化のために白水を循環して使用するクローズド化が進んでいる。その結果、白水中には各種イオン、パルプ微細繊維、各種填料が含まれており、紙力増強剤のパルプ繊維への吸着に厳しい条件となっている。近年、これらの厳しい条件でもベンジル基等の疎水基を導入することにより、パルプ疎水部への定着性向上を図ることが提案されている(特開昭63-92800号公報等)。しかしながら、その紙力性能には不十分な点が多い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の解決課題は、紙及び板紙の抄紙に於て古紙の配合比率の多いものでも、紙力増強効果が低下することなく、板紙などの耐折強度が優れ、さらには白水循環系においても吸着性が低下しない紙力増強剤を提供することにある。

【0004】

【0005】炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性化合物は、カチオン界面活性剤は特開昭63-196796号公報に於て製紙用サイズ剤組成物に使用することが提案されており、アルキルケテンダイマーを安定に乳化分散させ、紙の滑りを低減するという目的で使用されている。本発明では、上記の炭化水素基含有カチオン性単量体の長鎖アルキル基に着目して、これと共重合可能な親水性単量体とを共重合させ、得られる水溶性共重合体の分子量及び単量体組成を最適化することによって、紙及び板紙の抄紙において古紙の配合比率の多いものでも、紙力増強効果が低下することなく、板紙などの耐折強度が優れ、さらには白水循環系に於ても吸着性が低下しない紙力増強剤を見出したのである。

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{N}^+(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4) \cdot \text{X}^- \quad (\text{I})$$


*分は炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A)が共重合された水溶性共重合体であって、共重合可能なアニオン性単量体(B)と共重合可能な親水性単量体(C)とを共重合して得られるが、この水溶性共重合体中の各単量体の成分の比率も重要であり、(A)は0.01～15モル%、(B)は0.01～15モル%、(C)は70～99.98モル%であることを要する。好ましくは(A)は1～10モル%、(B)は1～10モル%、(C)は80～98モル%である。カチオン性単量体(A)が0.01モル%未満では本発明の効果が得られず、又15モル%を超えると、多量の疎水基が水素結合を阻害し、紙力性能の低下を招く恐れがある。又、アニオン性単量体(B)が0.01モル%未満では両性重合体としての効果が得られず、15モル%を超えると、カチオン性単量体とのバランスが崩れてしまうので、好ましくない。

【0007】本発明はカチオン性単量体(A)とアニオン性単量体(B)を導入することにより、酸性抄紙及び中性抄紙を問わず、pH2～12の広い用水のpH領域において利用可能で、パルプに強く固着し、効率良く紙力性能を発現する。本発明に係わる炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性単量体(A)としては、下記的一般式(I)、(II)、(III)で表わされる炭素数4～28の炭化水素基を持つ四級アンモニウム塩でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド又はメタクリルアミド、好ましくはメタクリル酸系の重合性の良いカチオン性化合物が例示される。

[0 0 0 8]

【化2】

られる。

【0010】一般式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物としては2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N,N,N-ジメチラルキル(C₄~C₂₈)アンモニウム塩、2'-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-2-ヒドロキシ-3-アルキル(C₄~C₂₈)プロピルアンモニウム塩、2-ヒドロキシ-3-(N,N,N-

ロイルオキシプロピル-N,N-ジメチル-3-アルキル(C₄~C₂₈)オキシプロピルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0011】本発明に係わるアニオン性単量体(B)としては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のカルボン酸基を有する単量体及びその塩、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体及びその塩、或はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのリン酸エステル及びその塩等を挙げることができる。

【0012】本発明に係わる親水性単量体(C)としてはアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレート等を挙げることができる。本発明においては、カチオン量の調節のために親水性単量体(C)の一部を共重合可能なカチオン性単量体(D)と置き換えてもよく、その量としては0~20モル%であることが好ましい。

【0013】かかるカチオン性単量体としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、若しくはジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の第3級アミノ基を有するビニルモノマーの塩酸、硫酸、硝酸若しくは酢酸等の無機乃至は有機酸の塩類、或は第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸若しくはエピクロロヒドリン等の4級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有する単量体等が例示される。

【0014】本発明の紙力増強剤の作用機構についてはまだ明らかではないが、以下のように推定される。即ち、紙力増強剤はパルプスラリー中では高分子電解質として界面導電的な挙動に支配され、その分散性やパルプへの吸着性はpH、種々の塩の影響を受ける。また、その分子量はパルプに対して凝集効果を及ぼし微細繊維の歩留りや濾水性に影響する。ポリマーの吸着後の挙動は、パルプ表面におけるコンフォメーション(構造)変化、ポリマーのパルプ細孔への浸透、ポリマーの固体間転移を考慮しなければいけない。

【0015】本発明の紙力増強剤は、長鎖の疎水的且つ嵩高いアルキル基を含むため、パルプの疎水部分への定着性向上に寄与していると考えられる。また、一部の四級窒素に嵩高い長鎖アルキル基が付いているため、高塩濃度の白水循環系に於て静電引力が低下しても、紙力増強剤が糸まり状になり難く、パルプに対する吸着性が低下しないと考えられる。また、N-アルキル塩とされる

と紙力増強剤の軟化点が下がり、可塑性を持つようになる。その結果、吸着したパルプにもその特性が付与され、紙力性能、特に耐折強度が向上すると考えられる。

【0016】本発明に係わる水溶性共重合体は前記単量体(A)、(B)、及び(C)の混合物をラジカル開始剤の存在下で重合せしめることによって得ることができる。溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、水等及びこれらの混合溶媒が使用できる。ラジカル重合開始剤としては用いた溶媒に可溶なものを選択すれば良い。例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等が使用できる。重合温度はラジカル開始剤の分解温度により設定される。

【0017】本発明に使用される水溶性共重合体は、15重量%濃度の水溶液が25℃に於て、100~100,000センチボイズのブルックフィールド粘度を有するものがよく、特に1,000~20,000センチボイズであるものが好ましい。100センチボイズ未満では分子量が低く、紙力増強効果が劣り、一方100,000センチボイズを超える高粘度の場合は、パルプとの凝集効果が強く、紙の地合を乱すため紙力が低下してしまう。

【0018】本発明の紙力増強剤はパルプの水性分散液中に添加して使用されるものである。添加量はパルプ絶乾重量に対して0.05~5%が好ましい。製造工程中で添加する場所は抄紙工程内で、パルプが水に均一に分散していればいずれの場所でも良い。また、填料、サイズ剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤、その他の紙力増強剤と併用することは何ら差し支えない。

【0019】

【実施例】以下に本発明を製造例及び実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの製造例及び実施例に制限されるものではない。尚、製造例及び実施例中の部は特記しない限り重量基準である。

〔水溶性共重合体の合成〕

製造例1

攪拌器、温度計、還流冷却器、及び窒素ガス導入管を備えた四ツ口フラスコに60%イソプロピルアルコール水溶液100部を仕込み、系内の窒素置換を行った。その後、ゆっくり加熱し還流させた。そこへアクリルアミド22.4部、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロリド8.3部、アクリル酸1.3部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部を含む60%イソプロピルアルコール水溶液100部を2時間かけて滴下した。滴下後3時間反応液を加熱還流した後、水120部を加え希釈し、イソプロピルアルコールを留去し、濃度を調節し固形分15%の共重合体水溶液を得た。得られた共重合体水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度は9,700センチボイズで、且つpHが4.7であった。

【0020】製造例2～5及び比較製造例1～4

全仕込み単量体量を0.7モルとして仕込み、単量体組成を表1に示すように変化させ、製造例1と同様の方法で各種重合体を得た。製造例1～5及び比較製造例1～4*

*での炭化水素基含有単量体、アニオン性単量体、非イオン性単量体、及び測定した粘度を表1に示す。

【0021】

【表1】

	炭化水素基含有単量体 (A)	カチオン性単量体 (D)	アニオン性 単量体 (B)	非イオン性単量体 (C)	粘 度 (cps)
製造例 1	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリン酸アンモニウムクロライド(5)	—	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (90)	9500
製造例 2	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリン酸アンモニウムクロライド(10)	3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(5)	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (80)	9900
製造例 3	2'-メタクリロイルオキシエチル-(N,N-ジメチル)-2-ヒドロキシ-3-ステアリン酸プロピルアンモニウムクロライド(15)	—	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (3)	メタクリルアミド (82)	9800
製造例 4	2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシプロピル-(N,N-ジメチル)-3-ドデシルオキシプロピルアンモニウムクロライド(10)	—	メタクリル酸 (5)	N-ビニル-2-ピロリドン(85)	10200
製造例 5	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリン酸アンモニウムクロライド(5)	3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(10)	スチレンスルホン酸ナトリウム(5)	アクリルアミド (80)	11000
比較 製造例 1	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリン酸アンモニウムクロライド(20)	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルアンモニウムエトサルフェート(5)	アクリル酸 (20)	アクリルアミド (55)	10200
比較 製造例 2	—	3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドジエチル硫酸化物(10)	メタクリル酸 (5)	アクリルアミド (85)	9700
比較 製造例 3	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリン酸アンモニウムクロライド(30)	—	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (10)	アクリルアミド (60)	9500
	芳香族含有単量体 (A')	カチオン性単量体 (D)	アニオン性 単量体 (B)	非イオン性単量体 (C)	粘 度 (cps)
比較 製造例 4	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(5)	—	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (90)	9100

【0022】(注)(1)括弧内の数字は各単量体の仕込みモル%を表す。

(2)粘度は各共重合体の15重量%の水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度を示し、粘度の単位CPSはセンチポイズである。

【0023】〔紙力増強効果の比較〕

実施例1～5及び比較例1～4

製造例1の水溶性共重合体を添加して、紙を抄造し紙力の評価試験を行った。手順はカナディアン・スタンダード・フリーネマ(CSE)を400-1に調製したパルプ(NEW 50

P)と段ボール古紙パルプの混合物(5/5、3/7)を1.0%濃度スラリーに調製し、硫酸バンドを対パルプで1%添加後、1分間攪拌し、製造例1のポリマーを対パルプで0.5%添加した。さらに5分間攪拌した。このスラリーをTAPPI角型シートマシンで抄紙し、プレスした後、大型回転ドライヤーで乾燥した。紙力試験はJISの規格に従い引張強度、破裂強度、引裂強度及び耐折強度を測定した。同様にして製造例2～5及び比較製造例1～4のポリマーを添加して、紙を抄造し紙力試験を行

【0024】試験条件

パルプ；NUKP(CSF 400ml) / 段ボール古紙 (CSF 300ml)
=5/5、3/7(重量比)

坪 量；70 g/m²

用 水；20℃、水道水

乾 燥；105℃×40秒

プレス；3.5kg × 2分

紙力測定；室温20℃、湿度65%の恒温室で測定を行っ *

*た。

引張強度 (テンシロン JIS P 8113)

破裂強度 (ミューレン型破裂強さ試験機 JIS P 8112)

耐折強度 (MIT型耐折強さ試験機 JIS P 8115)

引裂強度 (エレメンドルフ引き裂き試験機 JIS P 8116)

【0025】

【表2】

	型 断 長 (km)		比破裂強度 (-)		比引き裂き強度 (-)		耐折強度 (回)	
NUKP/古紙	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7
実施例1	5.13	4.12	3.88	2.78	91	85	177	152
実施例2	5.12	4.11	3.75	2.75	94	87	172	145
実施例3	5.02	4.09	3.75	2.68	98	87	168	151
実施例4	5.08	4.08	3.73	2.67	96	89	169	147
実施例5	4.94	4.14	3.86	2.66	101	85	173	157
比較例1	4.52	3.29	3.44	2.39	81	68	122	104
比較例2	4.43	3.38	3.36	2.11	78	59	118	93
比較例3	4.52	3.25	3.18	2.05	77	64	123	98
比較例4	4.75	3.79	3.65	2.47	85	68	154	113

【0026】〔ポリマー吸着量の比較〕

実施例6～10及び比較例5～8

実際の白水を想定して、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺イオンを含む
高塩濃度中でのポリマーのパルプに対する吸着性を検討

した。パルプ (上記のNUKP) をドイツ硬度、0、20、50

° dHの硬水に分散させて、濃度を 0.4%とし、硫酸バン

ドを対パルプで 1%添加後、製造例1～5及び比較製造※

※例1～3のポリマーを対パルプ0.5%添加した。5分間

攪拌した後、ガラスフィルター (100～150 μm)で濾別
後、パルプ中のポリマー量をケルダール分析法により窒

素量で求めた。その結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

硬度 (° dH)	0	20	50
実施例6	99.1	96.3	95.7
実施例7	97.2	95.7	94.9
実施例8	95.1	93.2	93.1
実施例9	97.3	96.2	94.7
実施例10	97.4	95.7	94.3
比較例5	94.2	90.1	67.5
比較例6	92.7	89.7	66.4
比較例7	93.7	90.1	63.2
比較例8	98.1	92.7	75.2

表中の数字はパルプに対するポリマーの吸着率 (%) を示す。

り、パルプに対する吸着性を高めることができ、又優れた紙力向上効果が得られ、更に板紙などの耐折強度を高

めることが可能となる。